

03500.01793 CF017973  
Appn No. 10/80,681  
Filed March 17, 2004 US  
Applicant: Naoto Okada, et al

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 2 ]

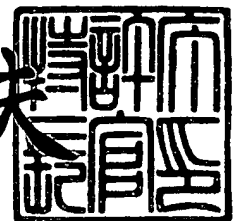
出 願 人      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    4 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 9 2 8

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 253558

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 積層型光起電力素子

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 岡田 直人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 狩谷 俊光

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敬介

    【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

    【識別番号】 100110870

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山口 芳広

    【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型光起電力素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光の入射側から順に第 1 の光起電力素子と第 2 の光起電力素子とを積層した組を少なくとも一組積層して成る積層型光起電力素子であって、

少なくとも一組の第 1 の光起電力素子と第 2 の光起電力素子との間に、これらを電氣的に導通接続する選択反射層を備え、該選択反射層のシート抵抗が  $100\text{ k}\Omega/\square$  以上  $100\text{ M}\Omega/\square$  以下であることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 2】 前記選択反射層のシート抵抗が、 $5\text{ M}\Omega/\square$  以上  $50\text{ M}\Omega/\square$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 3】 前記選択反射層の膜厚方向の伝導率が、膜の面内方向の伝導率より大きい値であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 4】 前記選択反射層が酸化金属の堆積膜であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【請求項 5】 前記第 1 の光起電力素子が少なくとも p i n 型接合を有し、その i 型層が非晶質 S i : H であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【請求項 6】 前記第 2 の光起電力素子が少なくとも p i n 型接合を有し、その i 型層が結晶質を含む S i であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【請求項 7】 前記第 2 の光起電力素子が少なくとも p n 型接合を有し、p 型半導体および n 型半導体が単結晶 S i 、多結晶 S i または結晶質を含む S i であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも 2 つ以上の発電機能単位をもつ積層型光起電力素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

光起電力素子は入射光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置であり、その中でも太陽電池は白色光である太陽光を電気エネルギーに変換するもので、広い波長域の光を効率的に変換することを特徴とする光起電力素子である。したがって、高い変換効率を達成するためには、広い波長領域全体にわたって無駄なく光を吸収する必要がある。

## 【0003】

その解決手段として、異なるバンドギャップをもつ半導体層を光活性層として有する光起電力素子を積層して成る積層型光起電力素子がよく知られている。この積層型光起電力素子は、光入射側にバンドギャップが相対的に大きい半導体を用いた光起電力素子を配置してエネルギーの大きな短波長の光を吸収させ、その下にバンドギャップが相対的に小さい半導体を用いた光起電力素子を配置して、上の素子を透過したエネルギーの低い長波長の光を吸収させることにより広い波長域で効率よく光を吸収利用するものである。

## 【0004】

ここで重要な点は、各々の光起電力素子に適した波長領域の光を各素子に導入することが必要であるということである。これは、各々の光起電力素子はその光活性層に用いられている半導体のバンドギャップにより入射光の利用可能波長域が制約されてしまうことに理由がある。すなわち、バンドギャップよりもエネルギーが低い光子は半導体に吸収されず利用することができない。また、バンドギャップより大きなエネルギーをもった光子は、吸収はされるが電子を励起した際に与えることができる電子のポテンシャルエネルギーはそのバンドギャップの大きさに制限されてしまうため、バンドギャップエネルギーと光子エネルギーの差分は利用することができない。すなわち、積層型光起電力素子においてはその光入射側の素子には短波長領域の光のみを、その下の素子には長波長領域の光のみを入射させることが重要である。

## 【0005】

その解決手段の一つとして、上下の光起電力素子の間に透明導電膜を設けて選

選択反射層として使うといった方法が知られている。例えば特許文献1または非特許文献1には、各素子間に短波長の光を反射して長波長の光を透過する導電層を設けるという方法が開示されている。また、特許文献2には、選択反射層の膜厚を調整し、その反射率のピークを光入射側光起電力素子の分光感度の最大波長に合わせて光入射側光起電力素子の電流値を増やすという方法が開示されている。これらはいずれも本来入射光側の光起電力素子で吸収させたい短波長の光が下の光起電力素子で吸収されてしまうのを防ぎ、入射光側の光起電力素子の変換効率を上げることが目的としたものである。

#### 【0006】

ところで、この選択反射層は複数の素子間の直列接続を確立する機能が光反射の機能と同時に求められる。その際、選択反射層は電気回路上で考えると外部抵抗として働くため、その抵抗値の大きさはそのまま素子の曲性因子の低下に繋がる。そのため従来、選択反射層の材質には高い伝導率のものが用いられてきた。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開昭63-77167号公報

##### 【特許文献2】

特開平2-237172号公報

##### 【非特許文献1】

山本憲治, 「薄膜多結晶シリコン太陽電池」, 応用物理, 応用物理学会, 平成14年5月, 第71巻, 第5号, p. 524-527

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

他方、太陽電池等の大面積の光起電力素子は、その面積の大きさ故に、成膜時におけるゴミ等に起因する素子の電氣的欠陥での短絡電流による変換効率の低下に対する対策が大きな問題となっている。これに対する有効な対策手段としては、電解液中に素子を浸し、電流を流して電氣的欠陥部のある位置の透明電極を選択的に溶解除去するシャントパッシベーションがよく知られている。これは、素子の正常部に対して電氣的欠陥部が電流を非常に流し易いことを利用して透明電

極の選択除去を実現し、電氣的欠陥部を電気回路的に切り離すことにより短絡電流の発生を抑制するものである。

#### 【0 0 0 9】

しかし、従来の選択反射層を導入した光起電力素子においては、選択反射層が表面に露出していない層であるためにシャントパッシベーションによる電氣的欠陥部の電気回路的な排除が困難となる。

#### 【0 0 1 0】

すなわち、選択反射層を導入した光起電力素子のシャントパッシベーション工程においては、図 8 に示すように、低抵抗な選択反射層 1 0 2 では、第 1 の光起電力素子 1 0 1 と第 2 の光起電力素子 1 0 3 との間に平面状の導通経路が形成され、第 2 の光起電力素子 1 0 3 のもつ電氣的欠陥部 1 0 5 にはパッシベーション電流 1 0 6 の集中が起こらず、透明電極 1 0 7 の除去は第 1 の光起電力素子 1 0 1 がもつ電氣的欠陥部 1 0 4 の透明電極のみとなる。

#### 【0 0 1 1】

さらに、この状態で発電動作を行うと、図 9 に示すように、第 2 の光起電力素子 1 0 3 における電氣的欠陥部 1 0 5 の導電性膜の除去が行われていないために、電氣的欠陥部 1 0 5 を通して流れる短絡電流 2 0 2 が平面的に広がり、第 2 の光起電力素子 1 0 3 の光電流 2 0 1 と接合面 2 0 3 でキャリアの消滅が起こり、起電力の低下を招く。

#### 【0 0 1 2】

さらに、シャントパッシベーション工程において、第 1 の光起電力素子 1 0 1 がもつ電氣的欠陥部 1 0 4 の透明電極 1 0 7 の除去が不十分な場合には、先に述べた短絡電流の平面的な広がりが第一の光起電力素子 1 0 1 でも起こり、一層起電力の低下を大きなものとしてしまう。

#### 【0 0 1 3】

特に、従来の選択反射層 1 0 2 は、高い伝導率をもつ材料が用いられることにより低いシート抵抗を示すため、この短絡電流の平面的広がりが非常に大きくなり、素子全体の変換効率の低下を招いてしまう。

#### 【0 0 1 4】

この様に、従来は光電流を増やすために選択反射層を導入したとしても起電力の低い光起電力素子になってしまう問題があった。

#### 【0015】

本発明は、上記の課題に鑑み、起電力の低下を伴わずに大きな光電流を得ることができ、結果として高い変換効率を有する積層型光起電力素子を提供することを目的とする。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく、本発明に係る積層型光起電力素子は、光の入射側から順に第1の光起電力素子と第2の光起電力素子とを積層した組を少なくとも一組積層して成る積層型光起電力素子であって、

少なくとも一組の第1の光起電力素子と第2の光起電力素子との間に、これらを電氣的に導通接続する選択反射層を備え、該選択反射層のシート抵抗が $100\text{ k}\Omega/\square$ 以上 $100\text{ M}\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする。

#### 【0017】

前記積層型光起電力素子において、前記選択反射層のシート抵抗が、 $5\text{ M}\Omega/\square$ 以上 $50\text{ M}\Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0018】

また、前記選択反射層の膜厚方向の伝導率が、膜の面内方向の伝導率より大きい値であることが好ましい。

さらに、前記選択反射層が酸化金属の堆積膜であることが好ましい。

そして、前記第1の光起電力素子が少なくともp i n型接合を有し、そのi型層が非晶質Si:Hであることが好ましい。

加えて、前記第2の光起電力素子が少なくともp i n型接合を有し、そのi型層が結晶質を含むSiであることが好ましい。

もしくは、前記第2の光起電力素子が少なくともp n型接合を有し、p型半導体およびn型半導体が、単結晶Si、多結晶Siまたは結晶質を含むSiであることが好ましい。

#### 【0019】



**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

**【0020】**

図1は、本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。図1において、例示した積層型光起電力素子300は、金属等の導電性の基板301上に、光反射層302、第2の光起電力素子303、選択反射層304、第1の光起電力素子305、透明電極306が順に積層されている。第1の光起電力素子305と第2の光起電力素子303の光活性部を構成する半導体は、第1の光起電力素子303が第2の光起電力素子の半導体よりバンドギャップが大きい半導体で構成されており、第1の光起電力素子305で短波長域を第2の光起電力素子303で長波長域の光が吸収されるように設計されている。選択反射層304は、上記の短波長域で反射率が高くなっており、第1の光起電力素子305の光吸収量を増加させる効果をもっている。

**【0021】**

次に、本発明に係る積層型光起電力素子300の各構成要素について詳細に説明する。

**【0022】**

(基板)

本発明の積層型光起電力素子300に用いる基板301は、導電性の基板としてはステンレス鋼板等の金属基板、また金属等を堆積させて導電性をもたせた絶縁性基板が適している。金属基板としてはフェライト系のステンレス鋼、絶縁基板としてはガラス、セラミックス、ポリイミドが好適に用いられる。また、基板側から光入射する場合には透光性絶縁性基板が用いられ、特にガラスが好適に用いられる。

**【0023】**

(反射層)

本発明の積層型光起電力素子300に用いる反射層302には、Al、Ag、Au、Cu等の金属やこれらの合金の堆積膜が用いられる。また、乱反射をさせ

るために表面が凹凸であることが好ましい。反射層 302 の膜厚としては、10 nm～数  $\mu$ m が最適な範囲として挙げられる。また反射層 302 には、反射する光量を多くするために反射増加層を備えるのが望ましい。

#### 【0024】

この反射増加層としては、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛 (ZnO) 等の酸化金属膜が適している。特に好適なものとしては酸化亜鉛 (ZnO) が挙げられる。反射増加層の膜厚としては、100 nm～5000 nm が好適な範囲として挙げられる。

#### 【0025】

##### (第2の光起電力素子)

本発明の積層型光起電力素子 300 に用いられる第2の光起電力素子 303 の接合には、pn 接合、pin 接合、MIS 接合等が挙げられる。また、光活性層に用いられる半導体としては、IV 族、III-V 族、II-VI 族、I-III-VI<sub>2</sub> 族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。IV 族としては Si、Ge、及びこれらの合金、III-V 族としては GaAs、GaSb、InP、InAs、II-VI 族としては CdTe、Cu<sub>2</sub>S、I-III-VI<sub>2</sub> 族としては CuInSe<sub>2</sub> などが挙げられる。特に pn 型単結晶 Si、pin 型非晶質 SiGe:H が好適に用いられる。さらに好適には pin 型微結晶 Si が用いられる。さらに、非単結晶型の場合には p 層、n 層は微結晶であることが望ましい。

#### 【0026】

##### (選択反射層)

本発明の積層型光起電力素子 300 に用いられる選択反射層 304 は、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化亜鉛 (ZnO) 等の酸化金属膜が好適に用いられる。特に好適なものとしては酸化亜鉛 (ZnO) が挙げられる。

#### 【0027】

選択反射層 304 の反射率は、入射光の全波長領域にわたって無駄なくエネルギー変換を行うために、第2の光起電力素子 303 の分光特性が最大となる波長  $\lambda_m$  を基準としてその短波長領域で高く、且つその長波長領域で低くなるように

変化している。また、膜の透過率は入射光を損失させないために 80%以上であることが望ましい。

#### 【0028】

さらに、本発明における選択反射層 304 のシート抵抗は、電氣的欠陥による素子の起電力の低下を防ぐために  $100\text{ k}\Omega/\square$  以上  $100\text{ M}\Omega/\square$  以下のシート抵抗値になるように調整されている。ここでシート抵抗「 $\Omega/\square$ 」とは、1 cm の正方形の膜の対辺に 1 cm の電極を設け、その電極間距離 1 cm の両電極間の抵抗値で定義される。またさらに、選択反射層 304 のシート抵抗値は、 $5\text{ M}\Omega/\square$  以上  $50\text{ M}\Omega/\square$  以下であることがより望ましい。

#### 【0029】

そして、選択反射層 304 を構成する透明導電膜の伝導度は、膜の面内方向の伝導度より膜に垂直の方向の伝導度が高いことが望ましい。

#### 【0030】

また選択反射層 304 の膜厚は、表面のテクスチャー度を上げるために  $0.2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲が望ましく、更に望ましくは  $0.8 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0031】

さらに選択反射層 304 の屈折率は、界面の反射率を上げるために第 1 の光起電力素子 305 の選択反射層に接する部分の屈折率より低いことが望ましい。

#### 【0032】

(第 1 の光起電力素子)

本発明の積層型光起電力素子 300 に用いられる第 1 の光起電力素子 305 の接合には、pn 接合、pin 接合、MIS 接合等が挙げられる。また光活性層に用いられる半導体としては IV 族、III-V 族、II-VI 族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。IV 族としては Si、Ge、C、及びこれらの合金、III-V 族としては AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、InP、II-VI 族としては ZnSe、ZnS、ZnTe、CdS、CdSe などが挙げられる。好適には pin 型非晶質 Si:H が用いられる。さらに p 層、n 層は微結晶であることが望ましい。

#### 【0033】

### (透明電極)

本発明の積層型光起電力素子 300 に用いられる透明電極 306 は、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム錫が挙げられ、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、およびイオンビームスパッタ法などで作製することができる。また、硝酸基や酢酸基やアンモニア基などと金属イオンからなる水溶液中からの電気析出法や浸漬法でも作製することができる。

### 【0034】

また、本発明における積層型光起電力素子中の単位素子（第 1、2 の光起電力素子）は 2 つとは限らず、いわゆるトリプルあるいはクワッドそれ以上の積層構成においても単位素子間に選択反射層を設けた場合にも有効である。

### 【0035】

また図 2 は、本発明の積層型光起電力素子の発電動作を示す模式図である。図 2 において、303 は第 2 の光起電力素子、304 は選択反射層、305 は第 1 の光起電力素子、401 は光電流、402 は短絡電流、404、405 は電氣的欠陥部であり、第一の光起電力素子 305 に存在する電氣的欠陥部 404 は電流の短絡経路として働くが、本発明の積層型光起電力素子では電氣的欠陥部 404 上の透明電極がパッシベーション処理により除去されているために、この電氣的欠陥部 404 は発電時において光起電力素子と負荷から構成される電気回路上から実質上排除されることになり、第 1 の光起電力素子 305 の変換効率の低下は起こらない。次に、第 2 の光起電力素子 303 のもつ電氣的欠陥部 405 の周辺には選択反射層 304 として導電性膜が存在しているが、本発明における選択反射層 304 はシート抵抗値が高いために電氣的欠陥部 405 を流れる短絡電流 402 は 2 次元的に殆んど広がることがない。したがって、短絡電流 402 による起電力低下が起きるのは電氣的欠陥部 405 の周辺の極微小領域に留まるため、素子全体としては起電力の低下は殆んど起こらない。

### 【0036】

また、第 1 の光起電力素子上の電氣的欠陥部のパッシベーションが不十分であった場合においても、選択反射層が短絡電流の導通経路とならないために第 1 の

光起電力素子 305 を含んだ広範囲な閉回路を形成することがなく、特性への影響が殆どない。

#### 【0037】

このように本発明の積層型光起電力素子においては、電氣的欠陥部に起因する起電力の低下を招くことなく選択反射層を導入することが可能になり、高効率の光起電力素子を実現することができる。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下に、本発明の好適な実施例を図面に基づいて詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

#### 【0039】

##### 〔実施例〕

本実施例は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:Hのpin型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶Siのpin型光起電力素子、選択反射層として酸化亜鉛(ZnO)を形成して、図1に示したような積層型光起電力素子を作製した。

#### 【0040】

##### (反射層)

基板301には、縦横45mm×45mm、厚さ0.15mmの形状で、一般的に2D仕上げと呼ばれるステンレス鋼(SUS430)を使用し、市販の直流マグネトロンスパッタ装置(不図示)に設置し圧力が $10^{-3}$ Pa以下になるまで排気した。その後、アルゴンガスを30sccm(ここで1sccmとは流量の単位で1sccm=1cm<sup>3</sup>/min(標準状態)のことである。)供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Paに保持した。基板は加熱せず、6inchφのアルミニウムターゲットに120Wの直流電力を印加し、90秒間で70nmの厚みのアルミニウム薄膜を形成した。

#### 【0041】

次に、図3に示すDCマグネトロンスパッタ装置700の基板ホルダー701上にアルミニウム薄膜をつけた基板301を設置し、圧力が $10^{-3}$ Pa以下にな

るまで排気した。

#### 【0042】

基板ホルダー701は電氣的に絶縁されており、サンプルをフローティング状態にすることができる。その後、アルゴンガス30 s c c m及び酸素ガス15 s c c mをガス導入手段702から供給しながら圧力を $2 \times 10^{-1}$  Paに保持した。引き続き、ヒーター703により基板温度を300℃となるように基板301を加熱し、6 i n c h  $\phi$ の酸化亜鉛(ZnO)ターゲット704にDCスッパタ電源705から700Wの直流電力を22分間30秒印加してスパッタリングを行い、膜厚約3000 nmの酸化亜鉛(ZnO)の反射増加膜を堆積し基板301に反射層302を作製した。

#### 【0043】

(第2の光起電力素子)

図4は、本発明に係る積層型光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。図4において、堆積膜形成装置600は、ロードチャンバー601、n型層RFチャンバー602、微結晶シリコンi型層チャンバー603、アモルファスシリコンi型層RFチャンバー604、p型層RFチャンバー605、およびアンロードチャンバー606から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ607、608、609、610、611で各原料ガスが混合しないように分離されている。

#### 【0044】

微結晶シリコンi型層チャンバー603は、基板加熱用のヒーター612およびプラズマCVD室613から構成されている。RFチャンバー602は、n型層堆積用ヒーター614とn型層堆積用の堆積室615を、RFチャンバー604はi型層堆積用ヒーター616とi型層堆積用の堆積室617を、RFチャンバー605はp型層堆積用ヒーター618とp型層堆積用の堆積室619を有している。基板は基板ホルダー621に取り付けられ、レール620上を外部から駆動されるローラーによって移動する。プラズマCVD室613では、微結晶を堆積する。微結晶の堆積にはVHFプラズマCVD法を用いた。

#### 【0045】

このような堆積膜形成装置を使用して、表 1 に示す成膜条件の下に各半導体層を成膜した。

【0046】

【表 1】

		成膜ガス (sccm)				電力密度 (W/cm <sup>2</sup> )		圧力 (Pa)	基板 温度 (°C)	膜厚 (nm)
		SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> (2%H 希釈)	BF <sub>3</sub> (2%H 希釈)	RF	VHF			
第 1 の 光起 電力 素子	N1	2	48	0.5		0.04		180	225	10
	i1	2	48			0.04		150	210	480
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第 2 の 光起 電力 素子	N2	2	48	0.5		0.04		180	225	20
	i2	25	750				0.2	40	250	2000
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5

【0047】

表 1 に従って、最初に基板 301 上に以下の手順で第 2 の光起電力素子を形成した。基板 301 を基板ホルダー 621 にセットし、ロードチャンバー 601 のレール 620 上にセットする。そして、ロードチャンバー 601 内を数百 mPa 以下の真空度に排気した。

【0048】

次に、ゲートバルブ 607 を開け、基板ホルダー 621 をチャンバー 602 の n 型層堆積室 615 に移動させた。各ゲートバルブ 607、608、609、610、611 を閉じた状態で、所定の原料ガスにて n 型層を所定の層厚に堆積した。チャンバー 602 を十分に排気した後、ゲートバルブ 608 を開けて基板ホルダー 621 を堆積チャンバー 603 に移動させ、ゲートバルブ 608 を閉じた。

【0049】

ヒーター 612 で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定の VHF エネルギーを堆積室 613 へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコン i 型層を所定の層厚に堆積させた。チャンバー 603 を十分に排気し、ゲートバルブ 609、610 を開けて基板

ホルダー 621 をチャンバー 603 からチャンバー 605 へ移動させた。

#### 【0050】

基板ホルダー 621 をチャンバー 605 の p 型層堆積室 619 に移動させた後、ヒーター 618 によって基板を所定の温度に加熱する。堆積室 219 に p 型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空度に維持しつつ堆積室 619 に RF エネルギーを導入し、p 型層を所定の層厚に堆積した。

#### 【0051】

上記と同様にして堆積室 619 を十分に排気した後、ゲートバルブ 611 を開け、半導体層が堆積された基板 301 をセットした基板ホルダー 621 をアンロードチャンバー 606 へ移動させた。

#### 【0052】

次に、ゲートバルブを全て閉じ、アンロードチャンバー 606 内へ窒素ガスを封入して、基板を冷却した。その後、アンロードチャンバー 606 の取り出しバルブを開けて、基板ホルダー 621 を取り出した。

#### 【0053】

(選択反射層)

次に、基板ホルダー 621 から第 2 の光起電力素子まで作製した基板 301 を取り外し、選択反射層を形成するために図 3 に示す DC マグネトロンスパッタ装置 700 の基板ホルダー 701 上に設置し、圧力が  $10^{-3}$  Pa 以下になるまで排気した。基板ホルダー 701 は電氣的に絶縁されており、サンプルである光起電力素子をフローティング状態にすることができる。その後、アルゴンガスを 30 sccm 及び酸素ガスを表 2 に従い 702 のガス導入手段から 0.2 ~ 30 sccm 供給しながら圧力を  $2 \times 10^{-1}$  Pa に保持した。引き続き、ヒーター 703 により基板温度を 150℃ となるように基板 301 を加熱し、6 inch  $\phi$  の酸化亜鉛 (ZnO) のターゲット 704 に DC スパッタ電源 705 から 650 W の直流電力をそれぞれ同じ膜厚になるように時間を調節してスパッタリングを行い、膜厚約 800 nm の酸化亜鉛 (ZnO) の選択反射層を堆積した。このとき、同時に 45 mm  $\times$  45 mm の石英基板とステンレス鋼 (SUS430) 基板を基板ホルダー 701 上に設置し、同じ酸化亜鉛 (ZnO) の膜を堆積させ、電気特



性測定用のサンプルを作成した。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

Sample No.	酸素流量(sccm)
A	0.2
B	0.4
C	0.7
D	1.0
E	2.0
F	4.0
G	7.0
H	11.0
I	16.0
J	30.0

【 0 0 5 5 】

(第 1 の光起電力素子)

次に、再び図 4 の堆積膜形成装置 6 0 0 を用いて、上記選択反射層が形成された基板 3 0 1 上に、第 1 の光起電力素子として p i n 型非晶質 S i : H 光起電力素子を表 1 の条件に従って以下に述べるようにして作製した。

【 0 0 5 6 】

上記と同様にして所定の条件で n 型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー 6 0 2 を十分に排気した後、ゲートバルブ 6 0 8、6 0 9 を開けて基板ホルダー 6 2 1 を堆積チャンバー 6 0 4 に移動し、ゲートバルブ 6 0 8、6 0 9 を閉じた。

【 0 0 5 7 】

ヒーター 6 1 6 で基板 3 0 1 を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定の R F エネルギーを堆積室 6 1 7 へ導入し、プラズマを発生させて基板上に非晶質 S i : H i 型層をその成膜時間を調整して表 1 に従って所定の層厚に堆積する。チャンバー 6 0 4 を十分に排気し、ゲートバルブ 6 1 0 を開けて基板ホルダー 6 2 1 をチャンバー 6 0 4 からチャンバー 6 0 5 へ移動させた。

【 0 0 5 8 】

上記と同様にして所定の条件で p 型層を所定の層厚に堆積した。

【 0 0 5 9 】

上記と同様にして堆積室 619 を十分に排気した後、ゲートバルブ 611 を開け、半導体層が堆積された基板 301 をセットした基板ホルダー 621 をアンロードチャンバー 606 へ移動した。上記と同様にしてアンロードチャンバー 606 内から基板ホルダー 621 を取り出した。

#### 【0060】

(透明電極)

次に、基板 301 を DC マグネトロンスパッタ装置 (不図示) のアノードの表面に取り付け、ステンレス鋼のマスクで試料の周囲を遮蔽して、中央部  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  の領域に 10 重量%の酸化錫と 90 重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウム錫膜をスパッタリングした。

#### 【0061】

堆積条件は、基板温度  $170^\circ\text{C}$ 、不活性ガスとしてアルゴンガス  $50\text{ sccm}$  と酸素ガス  $0.5\text{ sccm}$  を導入し、堆積室内の圧力を  $300\text{ mPa}$  とし、ターゲットの単位面積当たりの投入電力量  $0.2\text{ W/cm}^2$  にて約 100 秒で厚さが  $70\text{ nm}$  となるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより所定の厚みとした。

#### 【0062】

(パッシベーション)

その後、シャントパッシベーションを行うため、基板 301 を不図示の  $\text{AlCl}_3$  水溶液電解質槽に入れ、基板 301 側を負極、対向電極を正極として正電圧  $3.5\text{ V}$  を印加時間 1 秒として断続的に 6 回印加し電解処理を行った。 $\text{AlCl}_3$  水溶液の電気伝導度は  $68\text{ mS/cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) とし、また対向電極面積はサンプル面積と同程度とした。その後、サンプルを電解質槽内から取り出し、純水でサンプル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで  $150^\circ\text{C}$  の温度で 30 分乾燥した。

#### 【0063】

〔比較例〕

本比較例は、第一の光起電力素子と第二の光起電力素子との間に選択反射層がないこと以外は、実施例と全く同じ手順、及び同じ構成の積層型光起電力素子を

作製した。

#### 【0064】

図7は、選択反射層を備えていない以外は、本発明の積層型光起電力素子同じ構成の積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。図7において、この積層型光起電力素子500は、金属等の導電性の基板501上に、光反射層502、第2の光起電力素子503、第1の光起電力素子505、透明電極506が順に積層されている。

#### 【0065】

##### 〔比較実施例〕

上記実施例において、反射層302のアルミニウム薄膜の成膜に用いた市販のDCマグネトロンスパッタ装置（不図示）を用い、ターゲットを酸化亜鉛（ZnO）に交換してアルゴンガスを30sccm、酸素ガスを13sccm、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Pa、基板温度を150℃、直流電力を500W、8分間印加して、膜厚約800nmの酸化亜鉛（ZnO）を第1の光起電力素子と第2の光起電力素子との間の選択反射層として作製した以外は、実施例と全く同じ手順、及び同じ構成の積層型光起電力素子を比較実施例として作製した。

#### 【0066】

このとき同時に、実施例と同じように45mm×45mmの石英基板とステンレス鋼（SUS430）基板を基板ホルダー（不図示）に設置し同じ酸化亜鉛（ZnO）の膜を堆積させ、電気特性測定用のサンプルを作成した。

#### 【0067】

##### 〔測定〕

最初に、選択反射層を形成している酸化亜鉛（ZnO）膜の各電気特性を測定した。本発明に用いられている酸化亜鉛（ZnO）膜はシート抵抗の値が比較的高く、値が低いサンプルでもkΩオーダーの抵抗値の測定になる。そのため、シート抵抗測定に通常用いられている4端子プローブ型のシート抵抗測定器は用いず、サンプルにギャップ電極を付けて電圧電流特性から抵抗値を求めた。最初に、石英基板上のサンプルにギャップ間隔250μm、チャンネル幅5cmのギャップ電極を真空蒸着によりCrを膜厚2μmで堆積させて形成した。電圧電流特

性はHP社製の4140B Source Measurement Unitを用いてギャップ電極間に電圧を印加して電流を観測し測定を行った。これらの測定結果から得られたシート抵抗 $R$  ( $\Omega/\square$ )と、そこから計算した膜の面内方向の伝導率 $\sigma_{//}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )の酸素流量との関係のグラフを図5に示す。

#### 【0068】

次に、膜厚方向の伝導率 $\sigma_{\perp}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )を測定するためにステンレス鋼 (SUS430) 基板上のサンプルに面積 $0.268\text{cm}^2$ の円形電極を上記と同様に真空蒸着によりCrを膜厚 $2\mu\text{m}$ 堆積させて形成した。このサンプルのステンレス鋼基板と上部の円形電極の間にDC電源 (アドバンテスト社製 R6145) から $1\sim 100\text{mA}$ の一定電流を流し、両電極間の電圧をDMM (HP社製 34401A) で測定し、さらに電流値をについても正確な値を得るためにもう一台のDMM (HP社製 34401A) によってモニターを行った。得られた電流電圧特性から膜厚方向の伝導率 $\sigma_{\perp}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )を計算した。膜厚方向の伝導率 $\sigma_{\perp}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )と酸素流量との関係のグラフを図5に併せて示す。

#### 【0069】

併せて、比較実施例で作製した選択反射層の酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜サンプルの面内方向の伝導率 $\sigma_{//}$ と膜厚方向の伝導率 $\sigma_{\perp}$ を測定したところ、 $\sigma_{//}=2.55\times 10^{-4}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )、 $\sigma_{\perp}=2.48\times 10^{-4}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )であり、面内方向と膜厚方向の伝導率には殆んど違いはなかった。

#### 【0070】

次に、実施例及び比較例で作成した各積層型光起電力素子をソーラーシミュレーター (山下電装株式会社製 YSS-150) を使用し、AM1.5のスペクトル、光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の擬似太陽光を照射した状態で、電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度 [ $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )]、開放電圧 [ $V_{oc}$  (V)]、曲性因子 [ $FF$ ]、変換効率 [ $\eta$  (%) ] を求めた。

#### 【0071】

これらの特性値を各サンプル別に選択反射層を備えていない比較例のサンプルに対する比率 (実施例/比較例) としてまとめたものを表3に示す。Sample

e Name には併せて選択反射層のシート抵抗 ( $\Omega/\square$ ) を表記してある。また、シート抵抗と比較例に対する変換効率  $\eta$  の比率の関係をグラフにしたものを図 6 に記す。

#### 【0072】

選択反射層のシート抵抗が  $100\text{ k}\Omega/\square$  を下回ると、セルのシャント電流が大きくなるために FF が大きく下がり、選択反射層を導入して増加させた電流の増加分を相殺してしまい、変換効率は選択反射層を導入しないものより却って下がってしまう。

#### 【0073】

シート抵抗が  $100\text{ k}\Omega/\square$  を超えると選択反射層による電流増加が効果をみせて変換効率の向上が実現している。そして、シート抵抗が  $5\text{ M}\Omega/\square \sim 50\text{ M}\Omega/\square$  に達すると、シャント電流の影響は全く無くなり大幅な変換効率の上昇を実現している。その後  $100\text{ M}\Omega/\square$  程度まで良好な特性を示すが  $200\text{ M}\Omega/\square$  程度にシート抵抗が上がると選択反射層のシリーズ抵抗による電力損失が大きくなり選択反射層を導入しない場合より変換効率が下がってしまう。

#### 【0074】

図 6 のグラフから本発明の範囲であるサンプル D から I においては FF や  $V_{oc}$  が低下することがないため選択反射層による  $J_{sc}$  増加の効果により本来の高い変換効率を達成していることが分かる。

#### 【0075】

また、選択反射層の膜の面内方向と膜厚方向の導電率が同じである比較実施例のサンプルは、シート抵抗値が同程度の本発明のサンプル H に対してシリーズ抵抗の影響と思われる FF の低下が見られ、高い変換効率を得られていない。

#### 【0076】

【表 3】

SampleName( $\Omega/\square$ )	Jsc	FF	Voc	Eff.
比較例	1.000	1.000	1.000	1.000
A( $1.81 \times 10^4$ )	1.048	0.640	0.929	0.624
B( $5.20 \times 10^4$ )	1.055	0.808	0.957	0.816
C( $9.85 \times 10^4$ )	1.058	0.962	0.986	1.003
D( $3.06 \times 10^5$ )	1.055	0.983	0.990	1.027
E( $9.09 \times 10^5$ )	1.057	0.983	0.989	1.028
F( $5.01 \times 10^6$ )	1.054	0.997	0.992	1.043
G( $1.78 \times 10^7$ )	1.059	0.994	0.994	1.047
H( $5.16 \times 10^7$ )	1.058	0.996	0.989	1.043
I( $1.08 \times 10^8$ )	1.054	0.982	0.991	1.026
J( $2.24 \times 10^8$ )	1.055	0.899	0.979	0.997
比較実施例( $4.90 \times 10^7$ )	1.056	0.913	0.986	0.950

【 0 0 7 7 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、電氣的欠陥部に起因する起電力の低下を招くことなく選択反射層を導入することが可能になり、入射光の全ての波長域にわたって無駄なく光吸収を行うことにより大きな光電流が得られ、高い変換効率を実現しうる積層型光起電力素子を提供することができるという優れた効果を発揮する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

## 【図 2】

本発明の積層型光起電力素子の発電動作を示す模式図である。

## 【図 3】

本発明の積層型光起電力素子の反射層および選択反射層を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。

## 【図 4】

本発明に係る積層型光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。

## 【図 5】

選択反射層のシート抵抗  $R$  ( $\Omega/\square$ )、膜の面内方向の伝導率  $\sigma_{//}$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )、膜厚方向の伝導率  $\sigma_{\perp}$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) と酸素流量との関係を示す図である。

## 【図 6】

選択反射層のシート抵抗  $R$  ( $\Omega/\square$ ) と比較例に対する変換効率の比率との関係を示す図である。

## 【図 7】

選択反射層を備えていない以外は、本発明の積層型光起電力素子同じ構成の積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。

## 【図 8】

従来の選択反射層を備えた積層型光起電力素子のシャントパッシベーションの過程を示す模式図である。

## 【図 9】

従来の選択反射層を備えた積層型光起電力素子の発電動作を示す模式図である。

## 【符号の説明】

- 300 積層型光起電力素子
- 301 基板
- 302 反射層
- 303 第2の光起電力素子
- 304 選択反射層
- 305 第1の光起電力素子
- 306 透明電極
- 401 光電流
- 402 短絡電流
- 403 接合面
- 404、405 電氣的欠陥部
- 600 堆積膜形成装置

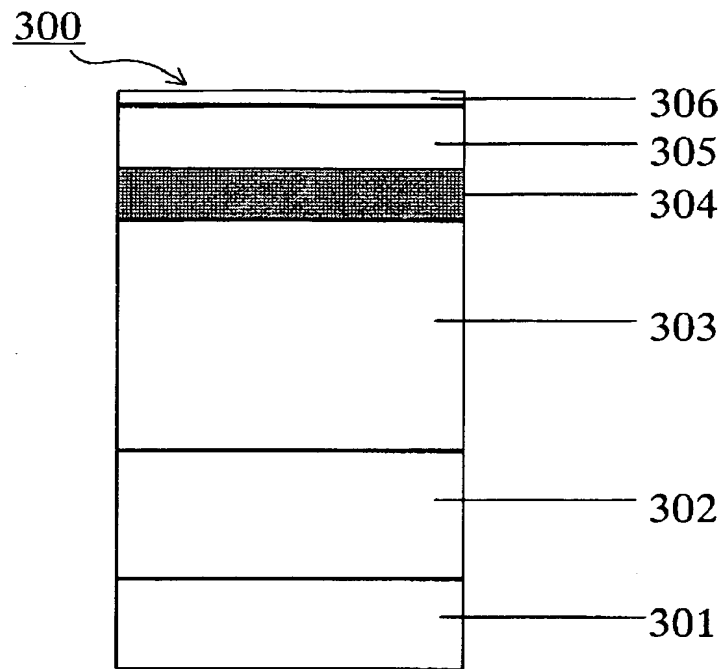
- 601 ロードチャンバー
- 602 n層チャンバー
- 603 微結晶 i 層チャンバー
- 604 非晶質 i 層チャンバー
- 605 p 層チャンバー
- 606 アンロード室
- 607、608、609、610、611 ゲートバルブ
- 612 微結晶 i 層基板加熱用ヒーター
- 613 微結晶 i 層プラズマ CVD 室
- 614 n 層基板加熱用ヒーター
- 615 n 層プラズマ CVD 室
- 616 非晶質 i 層基板加熱用ヒーター
- 617 i 層プラズマ CVD 室
- 618 p 層基板加熱用ヒーター
- 619 p 層プラズマ CVD 室
- 620 ホルダー搬送レール
- 621 基板ホルダー
- 700 DC マグネトロンスパッタ装置
- 701 基板ホルダー
- 702 ガス導入手段
- 703 ヒーター
- 704 ターゲット
- 705 DC スパッタ電源



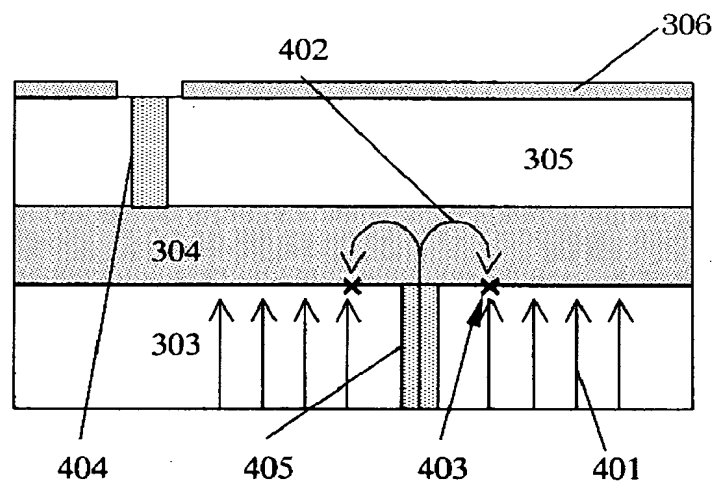
【書類名】

図面

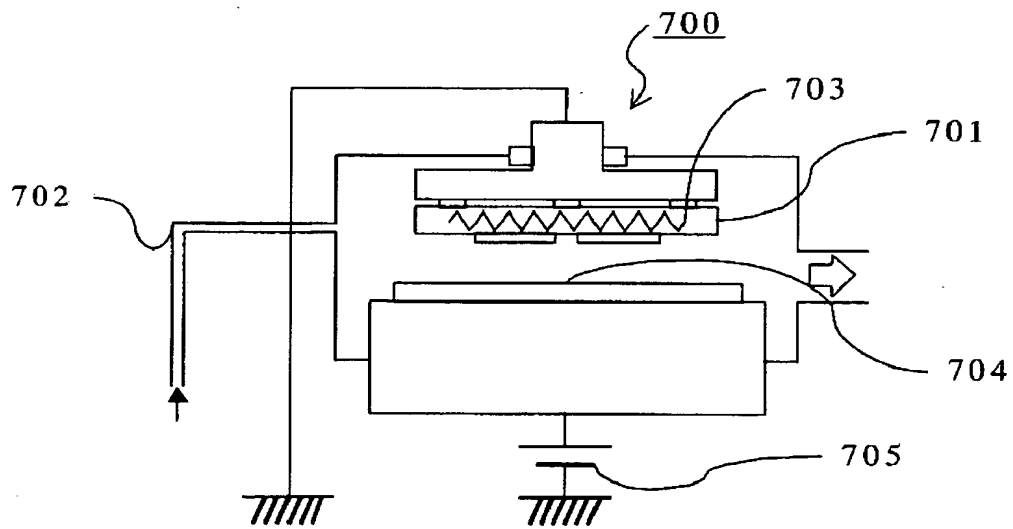
【図 1】



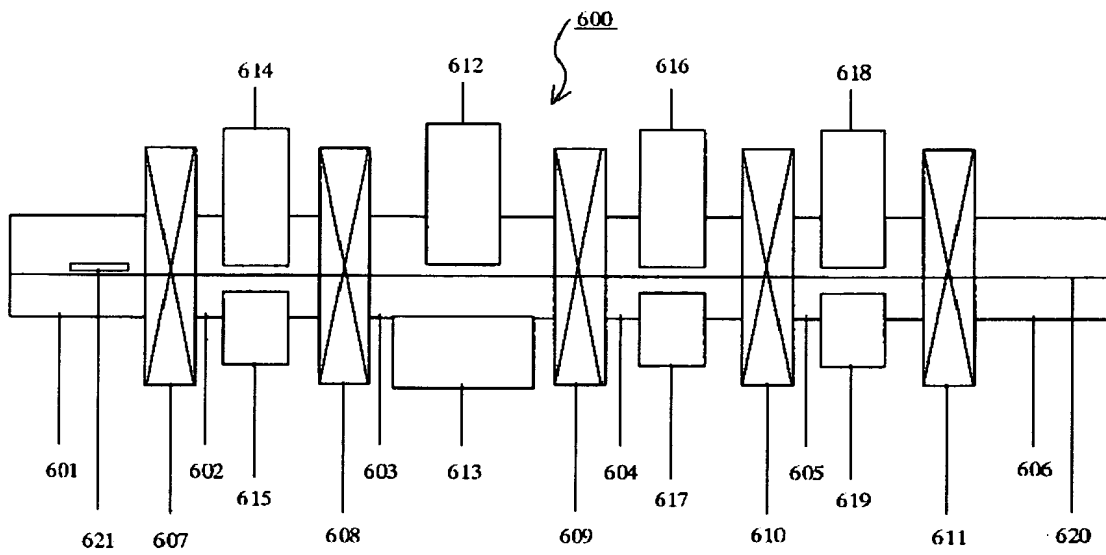
【図 2】



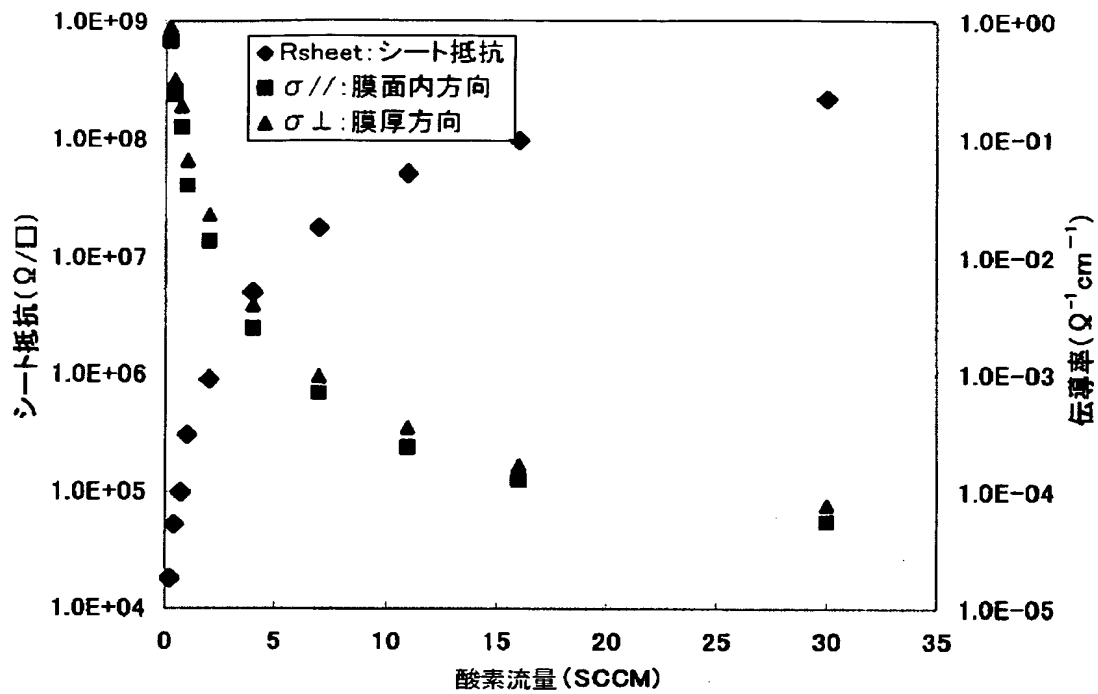
【図 3】



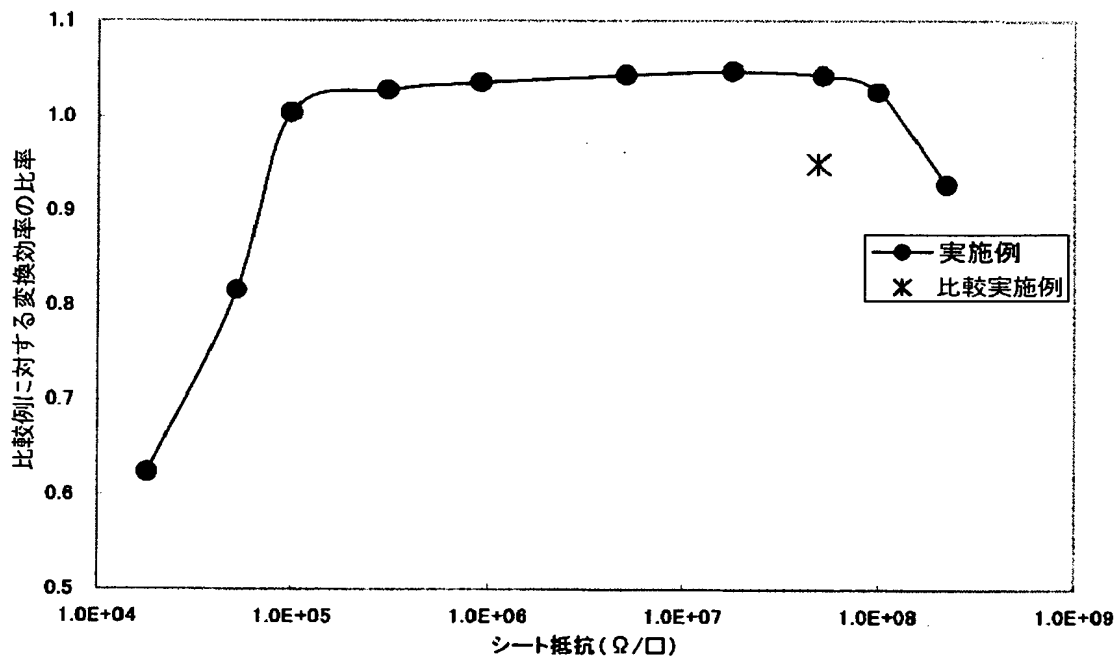
【図 4】



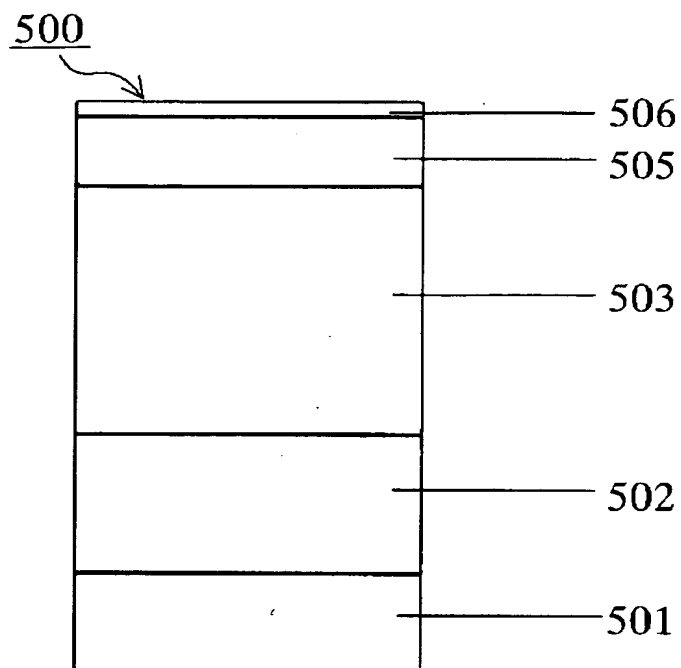
【図 5】



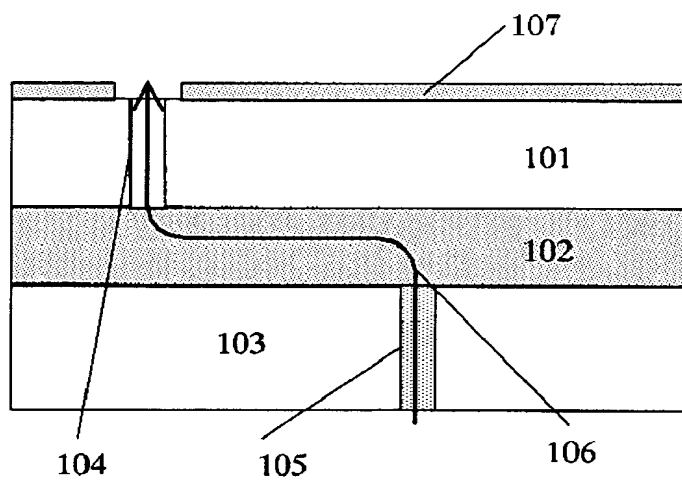
【図 6】



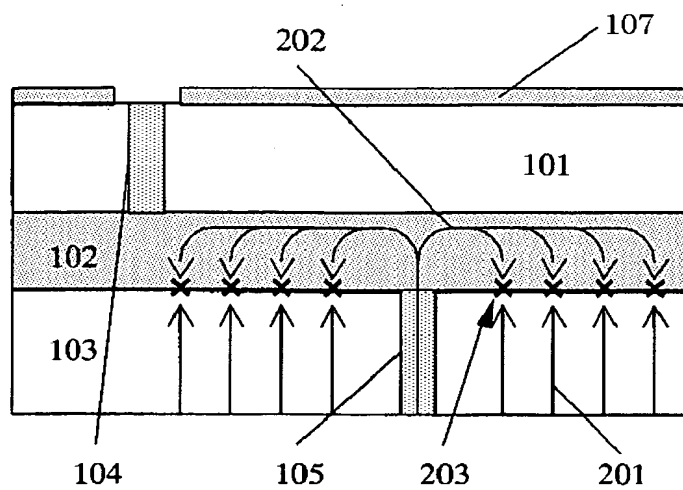
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 起電力の低下を伴わずに大きな光電流を得ることができ、高い変換効率を有する積層型光起電力素子を提供する。

【解決手段】 光の入射側から順に第1の光起電力素子305と第2の光起電力素子303とを積層した組を少なくとも一組積層して成る積層型光起電力素子300であって、少なくとも一組の第1の光起電力素子305と第2の光起電力素子303との間に、これらを電氣的に導通接続する選択反射層304を備え、選択反射層304のシート抵抗が $100\text{ k}\Omega/\square$ 以上 $100\text{ M}\Omega/\square$ 以下である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社